


ELECTROLYTIC COPPER FOIL AND PRODUCTION THEREOF**Publication number:** JP63310989 (A)**Publication date:** 1988-12-19**Inventor(s):** SHIMAMURA ATSUMUTSU; SUZUKI YASUYUKI; ASO KAZUYOSHI**Applicant(s):** NIPPON DENKAI KK**Classification:**- international: **C25D1/04; C25D1/04;** (IPC1-7): C25D1/04

- European:

Application number: JP19870146985 19870615**Priority number(s):** JP19870146985 19870615**Also published as:** JP6031461 (B) JP1906119 (C)**Abstract of JP 63310989 (A)**

PURPOSE: To produce an electrolytic copper foil which is excellent in degree of elongation at a time of heating and the surface state of a roughened surface side by adding hydroxyalkylamine, chlorine ion and gelatin respectively at specified amounts to an acidic copper plating bath incorporating copper sulfate and sulfuric acid as a main component. **CONSTITUTION:** 0.5-15ppm hydroxyalkylamine, 1-30ppm chlorine ion and 0.1-5ppm gelatin are added to an acidic copper plating bath incorporating about 100-400g/l copper sulfate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) and about 50-150g/l sulfuric acid as a main component. Further triethanolamine or the like is used as hydroxyalkylamine, and hydrochloric acid or sodium chloride, etc., are used as chlorine ion.; Then an electrolytic copper foil is produced by using this plating bath and performing electrolytic treatment at about 10-300A/dm²; current density at about 35-80 deg.C bath temp. at about 0.1-5mu/sec flow velocity. When this electrolytic copper foil is used as a multilayered printed circuit board, the printed circuit board excellent in reliability and peeling strength is obtained.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

Family list**1** application(s) for: **JP63310989 (A)****1 ELECTROLYTIC COPPER FOIL AND PRODUCTION THEREOF****Inventor:** SHIMAMURA ATSUMUTSU ; SUZUKI **Applicant:** NIPPON DENKAI KK
YASUYUKI (+1)**EC:****IPC:** C25D1/04; C25D1/04; (IPC1-7): C25D1/04**Publication info:** **JP63310989 (A)** — 1988-12-19**JP6031461 (B)** — 1994-04-27**JP1906119 (C)** — 1995-02-24

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-310989

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)12月19日

C 25 D 1/04

3 1 1

6686-4K

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 電解銅箔とその製造方法

⑯ 特 願 昭62-146985

⑰ 出 願 昭62(1987)6月15日

⑱ 発 明 者 島 村 敦 睦 茨城県下館市下江連1226番地 日本電解株式会社下館第二工場内
 ⑲ 発 明 者 鈴 木 康 之 茨城県下館市下中山370番地 日本電解株式会社下館工場内
 ⑳ 発 明 者 阿 曾 和 義 茨城県下館市下江連1226番地 日本電解株式会社下館第二工場内
 ㉑ 出 願 人 日本電解株式会社 東京都千代田区内神田1丁目13番7号
 ㉒ 代 理 人 弁理士 穂高 哲夫

明細書

1. 発明の名称

電解銅箔とその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 硫酸銅と硫酸を主成分とする酸性銅メッキ浴に、ヒドロキシアアルキルアミン、塩素イオン、およびゼラチンを添加したメッキ浴を用いた電解処理により得られた電解銅箔。

2. メッキ浴中の添加剤濃度が、ヒドロキシアアルキルアミン0.5～15ppm、塩素イオン1～30ppmおよびゼラチン0.1～5ppmである特許請求の範囲第1項記載の電解銅箔。

3. ヒドロキシアアルキルアミンがトリヒドロキシアアルキルアミンである特許請求の範囲第1項または第2項記載の電解銅箔。

4. トリヒドロキシアアルキルアミンがトリエタ

ノールアミンである特許請求の範囲第3項記載の電解銅箔。

5. 硫酸銅と硫酸を主成分とする酸性銅メッキ浴を用いて電解銅箔を製造するにあたり、該メッキ浴に、ヒドロキシアアルキルアミン、塩素イオン、およびゼラチンを添加して電解処理を行うことを特徴とする電解銅箔の製造方法。

6. メッキ浴中の添加剤濃度が、ヒドロキシアアルキルアミン0.5～15ppm、塩素イオン1～30ppmおよびゼラチン0.1～5ppmである特許請求の範囲第5項記載の電解銅箔の製造方法。

7. ヒドロキシアアルキルアミンがトリヒドロキシアアルキルアミンである特許請求の範囲第5項または第6項記載の電解銅箔の製造方法。

8. トリヒドロキシアルキルアミンがトリエタノールアミンである特許請求の範囲第 7 項記載の電解銅箔の製造方法。

3. 発明の詳細な説明 (産業上の利用分野)

本発明は電解銅箔およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、硫酸銅と硫酸を主成分とする酸性銅メッキ浴に 3 種類の添加剤を配合して、電解処理を行うことにより得られた、特に多層プリント配線板に好適な品質を具備する電解銅箔とその製造方法に関する。

(従来技術)

近年、電子機器等に使用される銅張積層板の需要増加は著しく、技術的には高密度化、高多層化傾向へ移行しつつある。

特に多層プリント配線板はコンピュータ等に広く使用され、その品質は信頼性の高いものが要求され、これに用いられるプリント回路用銅箔も、

に伴って狭小回路となれば、当然のことながら銅箔の粗面側は均一性を有する凹凸のある形状、即ち具体的には、あらさを形づくる一つ一つの凹凸が電子顕微鏡 (SEM) で観察した場合 (倍率 1000 倍)、それぞれに円錐形を有していることが、銅箔の剝離強度等を高める上で実用上有利とされている。

さて、電解銅箔の製造方法は、主として銅イオンを含む酸性銅メッキ浴を用いて、限界電流密度を超えない範囲において陰極面上に銅の薄膜を形成させる第 1 工程と、ついで形成銅薄膜 (銅箔) を陰極面上から剝離し、該銅箔の粗面側を限界電流密度を超える範囲とそれ以下の範囲を併用して電解処理を施し、該粗面側に樹脂基材との剝離強度を向上させる目的で、いわゆるアンカー効果を十分発揮させるため樹枝状もしくは粒状の銅を電着させる第 2 工程と、さらに耐熱性、耐薬品性等の特性を高めるため、例えば、クロメート処理、キレート剤処理、亜鉛等の金属を被着させる等の表面処理を施す第 3 工程とを経て製造されている。

それに適した特性を有するものが要望されている。

例えば、銅箔自体のもつ物理的特性の中に、抗張力、伸び、あらさ、硬さ等があげられるが、多層プリント配線板に使用される銅箔に必要とされる特性として、加熱時 (180℃で雰囲気) における伸び率の優れたものが望まれる。その理由は、銅箔を内層回路として使用し、基材、例えば、エポキシ樹脂含浸ガラス基材と積層する場合、形成させた銅箔の内層回路が半田処理などの熱ストレスを受けると、銅箔回路と樹脂の熱膨張率の差により銅箔自身に亀裂を生じたり、ややもすると破断したりする致命的な事故が発生し、品質の信頼性を損なうこととなるからである。

そのような実情から IPC 規格の IPC-CF-150E クラス 4 の要求特性には、常態 (23℃) 抗張力 14.6 kg/mm^2 以上、同伸び率 3% 以上、加熱時 (180℃で雰囲気) においては、抗張力 10.55 kg/mm^2 以上、同伸び率 4% 以上 (何れも換算値) と規定されている。

また一方では、多層プリント配線板の高密度化

従って、特に多層プリント配線板に必要とされる前記した特性の向上をはかるためには、まず第 1 工程で形成される銅箔の製造条件を考慮し管理することが重要である。

この第 1 工程で形成される銅箔は従来、銅イオンを含む酸性銅メッキ浴を用いて電解処理して得られるが、このとき、好ましい特性を得るため一般的には何らかの特定な添加剤をメッキ浴に配合させる。例えば、ゼラチン、にかわ等を添加することにより目的に応じた特性を具えた銅箔が得られる。そのため、これまでにいくつかの提案がなされている。一例を挙げると、特公昭 49-31414 号公報には、硫酸銅 300 g/l 、硫酸 100 g/l からなる酸性銅メッキ液中にピロリン酸 0.2 g/l とポリエチレングレコール 0.4 g/l 等を添加した電解液を用いて銅箔を製造する方法が開示されている。この方法により得られた銅箔は韌性、耐熱性に優れているものの、満足するものは得られていない。

また、特開昭 61-52387 号公報には、硫

硫酸性銅メッキ液にトリイソプロパノールアミンを添加して、高温加熱時の伸び率が優れた電解銅箔の製造方法が開示されている。しかし、この方法により得られる銅箔は高温加熱時の伸び率が優れ、しかも、粗面側は微細粗面となるが、その形状は不定形であり、均一性を欠き、剥離強度等を高めるための配慮が不十分であるという難点がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は基材と組み合わせ、特に、多層プリント配線板としたときに、加熱時の伸び率が優れていることにより内層回路としての使用に十分耐えられ、なおかつ、粗面側を形成する凹凸が円錐形を有し、しかもそれらが均一性を保つことにより、剥離強度等の品質が高められるという双方の利点を併せもつ電解銅箔とその製造方法を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

(H_2SO_4) の濃度は $50 \sim 150 g/l$ の範囲が好ましい。濃度が $50 g/l$ 未満の場合は浴電圧の上昇を伴い、製造原価が増大し、 $150 g/l$ を超える場合は、電解装置、とりわけ、陽極側の鉛電極、陰極側のチタンドラムの腐食が大となる。

さて、このメッキ浴に前記の添加剤を配合させるが、本発明においては、ヒドロキシアシルアミン、塩素イオン、およびゼラチンの3種類の添加剤を併用する。

添加剤のそれぞれの作用について説明すると、まず、ヒドロキシアシルアミンは、加熱時の伸び率を増大させるために有効な必須成分である。その添加濃度は $0.5 \sim 15 ppm$ の範囲が好ましい。濃度が $0.5 ppm$ 未満の場合、または、濃度が $15 ppm$ を超える場合においては、いずれも加熱時の伸び率の効果が減少する傾向にある。そして、この濃度の特に好ましい範囲は $1 \sim 10 ppm$ である。

本発明において用いられるヒドロキシアシルアミンとしては、トリエタノールアミン、トリイ

本発明は硫酸銅と硫酸を主成分とする酸性銅メッキ浴に、ヒドロキシアシルアミン、塩素イオン、およびゼラチンを添加したメッキ浴を用いた電解処理により得られた電解銅箔と、硫酸銅と硫酸を主成分とする酸性銅メッキ浴を用いて電解銅箔を製造するにあたり、該メッキ浴に、ヒドロキシアシルアミン、塩素イオン、およびゼラチンを添加して電解処理を行うことを特徴とする電解銅箔の製造方法に関する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いるメッキ浴は、硫酸銅と硫酸を主成分とする酸性銅メッキ浴であり、硫酸銅 ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) の濃度は、 $100 \sim 400 g/l$ の範囲とすることが好ましい。濃度が $100 g/l$ 未満の場合は、高電流密度で生産性を高める場合、水素ガスの発生を伴ういわゆるヤケメッキとなり、銅箔自体の特性、例えば、抗張力、伸び率等の品質が低下し、また、濃度が $400 g/l$ を超える場合は、タンク、配管等の装置や、機器類に硫酸銅が再結晶しやすくなる。一方、硫酸

ソプロパノールアミン等のトリヒドロキシアシルアミン、 N - n -ブチルジエタノールアミン等のジヒドロキシアシルアミン、2-ジメチルアミノエタノール等のモノヒドロキシアシルアミンを挙げることができる。

また、塩素イオンは、銅の結晶を大きくさせる効果と、その形状を円錐形にするために有効な必須成分である。その添加濃度は $1 \sim 30 ppm$ の範囲が好ましい。濃度は $1 ppm$ 未満の場合は、上記する効果は十分には得られず、 $30 ppm$ を超える場合は、その効果は飽和域に達し、むしろ、陰極ドラム等を腐食させる要因となることがある。そしてこの濃度の特に好ましい範囲は $5 \sim 15 ppm$ である。塩素イオンの供給源としては、特に制限はされないが、通常塩酸、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化銅等が用いられる。

一方、ゼラチンは銅の結晶成長を抑止させ、均一化させる効果がある。その添加濃度は $0.1 \sim 5 ppm$ の範囲が好ましい。濃度が $0.1 ppm$ 未満の場合は、上記効果が減少し、 $5 ppm$ を超える場合は

伸び率が低下する。そして、この濃度の特に好ましい範囲は0.5～2ppmである。

上記の3種類の添加剤を添加することにより、加熱時の伸び率が優れ、なおかつ、粗面側の銅の結晶を円錐形に形成することができ、しかもその均一性を保つことができる。

上記の電解処理にあたっては、前記添加剤に加えて、ポリエチレングリコール等の他の有機添加剤を加えることも可能である。

また、電解処理における電流密度は、硫酸銅、および硫酸の濃度、浴温、液流速等によって、それぞれ変動した値を示すので、一概には決められないが、生産速度をも考慮にいて、好ましい範囲は、電流密度は10～300A/dm²、浴温は35～80℃、流速は0.1～5m/秒の範囲であり、この範囲のうちから適宜選択される。

このようにして、得られた銅箔は、必要に応じて、前記第2工程、第3工程の処理を経て、多層プリント配線板に好適に使用できる銅箔とすることができる。

回転ドラムを回転させ、電流密度30A/dm²で通電し、該陰極上に銅を電解析出させ、これをはがし電解銅箔を製造した。

この銅箔をサンプルとして、下記の特性について測定し、その結果を一括して表に示す。

(1) 抗張力 (kg/mm²)

A. 常温時 (23℃) における測定値

B. 加熱時 (180℃ 雰囲気) における

測定値

(2) 伸び率 (%)

A. 常温時 (23℃) における測定値

B. 加熱時 (180℃ 雰囲気) における

測定値

(1)、(2) いずれも JIS Z-2201 (金属材料引張試験片) の5号試験片を作成し、JIS Z-2241 (金属材料引張試験方法) を準用して測定した。

(3) 粗面側の凹凸の形状および均一性

走査型電子顕微鏡 (SEM) を用い、倍率1000倍により粗面側の電析状態を観察

(実施例)

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1

硫酸銅270g/l、硫酸100g/lを含む酸性銅メッキ浴に添加剤としてトリエタノールアミン (試薬1級 JIS K-8663) 2ppm、塩素イオン (塩酸中の塩素イオンとして) 3ppm、およびゼラチン0.5ppmを添加し電解液を作成した。

この電解液を試験用製箔装置 (直径350mm、長さ350mmのチタン製回転ドラムを陰極となし、該ドラムの下方半分に近接させて半円型の純鉛陽極を対向配置させその両極の間隙、即ち、極間距離を5mmとした) を用い、上記のとおり調整された電解液を浴温45℃に保持し、両極の間を液流速0.2m/sで循環させた。

次に銅箔の厚みが30μmになるようにチタン製

した。

表面の凹凸状態の形状は、円錐形、不定形のものが観察され、この中で円錐形のものの銅箔の剝離性 (剝離強度) が優れている。

また、均一性については、○は凹凸状態が均一なもの、×は凹凸状態が不均一なものである。

実施例2～11、比較例1～7

メッキ浴濃度、添加剤の種類、添加剤濃度、電解条件を表示のように変化させて実施例1と同様の製箔装置を用い、各種の銅箔を製造した。

これら各銅箔につき、実施例1と同様仕様で各特性を測定しその結果を一括して表に示す。

表

	電 解 液						電 解 条 件			特 性 結 果					
	銅箔厚	銅厚	ヒドロキシアル キルアミン 種類	塩素イ オン ppm	ゼラチ ン ppm	電流密 度 A/dm ²	浴温 ℃	流速 m/秒	抗張力		伸び率		形状	均一性	
	μ/μ	μ/μ							kg/mm ²		A	B			%
実施例1	270	100	TEA *	2	3	0.5	30	45	0.2	40.5	21.0	13.2	14.1	円錐形	○
実施例2	270	100	TEA *	2	10	0.5	30	45	0.2	43.5	19.8	12.8	13.8	円錐形	○
実施例3	350	140	TEA *	8	5	3	60	45	0.2	43.5	23.4	12.0	12.2	円錐形	○
実施例4	350	140	TEA *	8	10	1	60	45	1.0	44.2	24.1	11.8	12.2	円錐形	○
実施例5	350	140	TEA *	10	20	1	60	45	0.2	40.5	23.1	11.0	11.0	円錐形	○
実施例6	270	80	TEA *	5	5	0.5	30	45	0.5	37.2	25.8	12.6	13.3	円錐形	○
実施例7	270	80	TEA *	10	5	0.5	30	45	0.5	39.4	22.1	12.2	13.5	円錐形	○
実施例8	200	80	TEA *	5	5	0.2	30	60	0.2	41.4	21.3	12.4	14.2	円錐形	○
実施例9	270	100	TIPA**	2	3	0.5	30	45	0.2	41.2	19.8	14.9	15.8	円錐形	○
実施例10	270	100	BDEA***	2	3	0.5	30	45	0.2	42.7	20.4	12.1	11.3	円錐形	×
実施例11	270	100	DHAE****	2	3	0.5	30	45	0.2	42.5	21.8	11.5	12.5	円錐形	×
比較例1	270	100	—	—	—	3	30	45	0.2	38.4	27.2	10.5	2.0	不定形	×
比較例2	270	100	—	—	10	—	30	45	0.2	39.9	26.3	8.3	3.8	不定形	×
比較例3	270	100	TEA *	3	—	—	30	45	0.2	47.3	22.3	18.2	16.0	不定形	×
比較例4	270	100	—	—	20	3	30	45	0.2	35.0	23.1	14.5	2.6	円錐形	○
比較例5	270	100	TEA *	5	—	0.5	30	45	0.2	39.0	22.7	18.0	12.4	不定形	×
比較例6	270	100	TEA *	5	10	—	30	45	0.2	40.0	21.5	20.7	13.0	不定形	×
比較例7	270	100	—	—	—	—	30	45	0.2	44.8	27.9	10.3	15.1	不定形*****	×

* TEA : トリエタノールアミン、**TIPA : トリイソプロパノールアミン、*** BDEA : N-エーブチルジエタノールアミン、****DHAE : 2-ジメチルアミノエタノール
***** : ビンホールがみられた

本発明により得られた電解銅箔は、表から明らかのように加熱時の伸び率が優れており、なおかつ、粗面側の電析状態の観察から形状が円錐形をしており、またその均一性が優れている。他方、比較例においては、添加剤が無添加状態のときは、銅箔自体にピンホール、銅粒が発生しやすく、また、添加剤の種類が1種または2種のときには、目的とする特性を同時に満足することはできない。

(発明の効果)

本発明により得られた電解銅箔は、加熱時の伸び率と粗面側の表面状態に優れたものであり、この電解銅箔は、特に多層プリント配線板に用いた場合、信頼性、および剝離強度に優れた配線板が得られ、その工業的価値は極めて大である。

特許出願人 日本電解株式会社

代理人 弁理士 穂高哲夫